CLIPPEDIMAGE= JP357126175A

PAT-NO: JP357126175A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57126175 A

TITLE: AMORPHOUS SILICON CARBIDE/AMOROPHOUS SILICON HETERO

JUNCTION

OPTOELECTRIC ELEMENT

PUBN-DATE: August 5, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMAKAWA, YOSHIHIRO OWADA, YOSHIHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP56012313

APPL-DATE: January 29, 1981

INT-CL\_(IPC): H01L031/04

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain high optoelectric conversion efficiency when a hetero junction optoelectric element is to be formed by a method wherein a thin film doped with amorphous silicon carbide is ued at least for one side of the P type layer or the N type layer of a P-I-N junction.

CONSTITUTION: When the hetero junction optoelectric element is to be formed, the element having the form to be injected with light from the P type layer side is constituted of glass 19, a transparent electrode 20, a P type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 21, an I type a- Si layer 22, an N type a-Si

layer 23, and an electrode 24 from the injecting side of light. When light is to be injected in the N type layer side, the element is constituted of a transparent electrode 29, an N type a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer 28, an I

type a-Si layer 27, a P type a-Si layer 26, and an electrode substrate 25 from the light injecting side. In this constitution, the layer indicated with a general expression of a-Si<SB>1-x</SB>C<SB>x</SB> layer is the layer doped

with amorphous silicon carbide, x is selected as 0.05∼0.95, and electric conductivity is made as 10<SP>-8</SP>&sim;10<SP>-7</SP>&Omega;cm<SP>-1</SP>. Moreover silane, silane fluoride, hydrocarbon, hydrocarbon fluoride, etc., is used as the material, and is formed to have thickness of 30&sim;300&angst; by plasma decomposition, etc.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

## (9 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭57-126175

⑤Int. Cl.³
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号 7021-5F ❸公開 昭和57年(1982)8月5日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⊗アモルファスシリコンカーパイト / アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子

20特

顏 昭56—12313

❷出

昭56(1981)1月29日

特許法第30条第1項適用 昭和56年1月24日

日刊工業新聞に発表

@発 明 者 浜川圭弘

川西市南花屋敷 3-17-4

**⑩発 明 者 太和田善久** 

神戸市北区大池見山台14-39

⑪出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

大阪市北区中之島3丁目2番4

号

個代 理 人 弁理士 内田敏彦

明 細 書

1. 発明の名称

アモルフアスシリコンカーパイト/アモルフアス シリコンヘテロ 接合光電素子

- 2. 特許請求の範囲
  - 1 シラン又はフツ化シランのグロー放電分解法で得られるアモルファスシリコンpin級合業電票子において、p層又はn層の少なくとも一方のます。 アンスはその静準体、フツ化シラン又はその静準体、フツ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はファ化アルキルシラン又はファ化アルキルシラン又はファ化アルキルシラン又はファ化アルキルシラン又はファ化アルキルシラン又はその影導体から過ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をグロー放電分解して得られる一般式 a-BI(1-x)の(x)で示されるアモルファスシリコンカーパイトを用いる事を特徴とするアスシリコンへテロ級合光電票子。
  - 2 前配の一般式 a B1 (i-x) C(x)で表わされるア モルファスシリコンカーバイトは、そのアトミ

ックフラクションIが約0.05から約0.95で ある事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載 のアモルフアスシリコンカーバイト/アモルフ アスシリコンへテロ接合光電票子。

- 3 朝紀アモルフアスシリコンカーバイトは、室 血にかける電気伝導率が約1 0° (Ω・α) 1以上で ある事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は 第2項配載のアモルファスシリコンカーバイト ノアモルファスシリゴンヘテロ接合光電素子。
- 4 前配アモルフアスグリコンカーパイトは、その厚みが約30Åがら約300Åのp型ドーブ 船である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、 第2項又は第3項配載のアモルフアスシリコン カーパイト/アモルフアスシリコンペテロ接合 光電場子。
- 5 前記アモルフアスシリコンカーバイトは、窒 器における電気伝導率が約10<sup>-7</sup>(Ω.cm)<sup>-1</sup>以 上のn型ドープ層である事を特徴とする特許 求の範囲第1項又は第2項配収のアモルファス シリコンカーバイト/アモルファズシリコンへ

テロ芸合光電象子。

6 前起アモルフアスシリコンカーバイトは、その除みが約30Åから300Åのn型ドーブ層である場を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第5項記載のアモルフアスシリコンカーバイト/アモルフアスシリコンへテロ接合光電系子。

#### 3. 発明の鮮細な説明

本発射は、アモルフアスシリコンカーパイト/ アモルフアスシリコンヘテロ接合光電素子に関する。

シラン (81H<sub>4</sub>)のプラズマ分解法で得られるア モルフアスシリコンは、V.B. Bpoar 等によつて、 PH<sub>8</sub> 中 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> でドープする事により、その伝導度を 大きく変える事ができることが発見され(1976年)、 D.B. Carlson 等によつてアモルフアスシリコン を用いた太陽電路が試作 (1976年) されて以 米让目を集め、アモルフアスシリコン薄膜太陽電 他の効率を改きする研究が広発に行なわれている。

これまで心研究により、アモルフアスシリコン

本発明者は、pin型光電変換の効率を改善する 為に観意研究した結果、シラン又はその誘導体。 フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なく とも一種以上のガスと、ハイドロカーポン。フッ 化ハイドロカーポン。アルキルシラン又はフック インルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なく くとも一種以上のガスとの混合物をブラズマク して得られるアモルファスシリコンカーバイトの ドープ薄膜をpin級合先電素子のp又は n層の少なくとも一方に用いる事により効率を大巾に改善 できることを見い出したもので、太陽電池や光ス イッチ等の光電票子として用いることができる。 以下にその詳細を説明する。

本発明のアモルフアスシリコンは、シラン( 814、) 又はその誘導体又はファ化シラン又はその誘導体、 又はこれらの混合物と、水果又は水果で希釈した アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガス を、容量結合法又は誘導結合法による高剛被グロー 一分解又は直流グロー放電分解することにより得 られる。混合ガス中のシランの機能は、漁幣 0.5 神膜光電素子の構造としてはショットキーバリヤー型、 pin 型、MIB型、ヘテロ接合型があり、そのうち前三者が高効率太陽電池として有望視されている。 すたわちショットキーパリヤー型で 5.5 労 (D. R.カールソン他、1 9 7 7年) 、MIB型で 4.8 労 (J. I. B. ウィルソン他、1 9 7 8)、pin 型で 4.5 労 (浜川圭弘 1978)の変換効率が選収されている。

pinジャンクション型太陽電池の場合、p型又はn型アモルフアスシリコンではキャリヤーの寿命が短かく、有効なキャリヤーにならず、また光の吸収係数が1層に比べて大きい事からp層での光の吸収ロスが大きい点に問題があつた。

このような欠点を改良する為にインパーティドpin型の光電票子が接架されている。すなわちn型アモルフアスシリコン製から光を照射する票子である。この業子はp型に比べると光の数収係数が比較的小さい為にやや有利と考えられる。しかしこのn型アモルフアスシリコンでも光の数収ロスがある点ではp型と変りない。

~50分、好せしくは1~20分である。

基板の程度は200~300℃が好ましく、透明電板 (ITO.8nO:等)を蒸滑したガラスや高分子フィルム、金属等、太陽電池の構成化必要なあらゆる基板が含まれる。

本勝電池の基本解版は、図ー1の(a)。(i)に代表例が示される。(a)は p 伽から光を照射するタイプで、例えばガラスー透明電金ー p ー 1 ー n ー A1 の構成、(i)は n 側から光を照射するタイプで、例えばステンレスー p ー 1 ー n ー 透明電極の構成である。その他、 p 層 と透明電極の間に舞い絶縁層をつけたり、 薄い金属層をつけた構造でもよい。要は p ー 1 ー n 接合を基本とするものであればいかなる構成でもよい。

「江その駒海体、文はフッ化シラン若しくけ、 シラン若し代での野海体、文はこれらの混合物の グロー放電分解で得られる約10<sup>-1</sup> 秒以上のキャ リャー寿命で約10<sup>17 cm - 2</sup> eV <sup>-1</sup> 以下の局在単位 密度なよび10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/V 以上の易動度をもつ英性・ アモルフアスシリコン(以下、1型 a-81 という) を1層として、P型と n型ドーブ半導体で接合し た Pin級合構造にするわけであるが、本発明では PM又は n 層の少なくとも一方、すなわち光を照 付する体に アモルフアスシリコンカーパイトを用いる事を特徴とする。 P層と n 層の両方に用いても よい。 又アモルフアスシリコンカーパイトを用いないドープ層は、上配1 型 a-81 を p 型で用いる場合は 関期率表 I 族の元素でドープし、 n 型で用いる場合は 関期率表 V 族の元素でドープすれば よい。

本発明のアモルフアスシリコンカーバイトは、シラン又はその誘導体、ファ化シラン又はその誘導体、ファ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をブラズマ分解、好ましくはグロー放電分解して得られる。上配のシリコン化合物としてはシランSiH。又はBin Hin Lin + 2 で示される跨導体で

ションエが約0.05から約0.95 である事が好ま しい。 本発明では a-8i(1-x)C(x)をドーピング してn型又はp型として用いるが、n型ではリン 等の周期率表Ⅴ族の元素でドーピングする。 具体 的には、 a-81(1-x)C(x) を作る際に pHiを、例 えばシラン。メタンと共に混合してグロー放電分 **鮮して得られる。ドーピング義度については、宝** 当での電気伝導率が約10<sup>11</sup>(Ω·ca)<sup>11</sup>以上、好ま し(は10-\*(A·as)-1以上になるようにコントロ ールすれば良い。 通常は a-81<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>中に 約 0.0 0 1 atom 多から10 atom多 好ましくは 0.005 atomがから 2.0 atomがが用いられる。 p型の場合はポロン等の問期事表目族の元常でド ーピングする。具体的には、 B.A.を、例えばシラ ン、メタンと共に混合してグロー放電分解して得 られる。ドーピング農廠は窒息での電気伝導率が 約 10<sup>-1</sup> (n.cm)<sup>-1</sup> 以上好ましくは 10<sup>-7</sup> (n.cm)<sup>-1</sup> 以上になるようにコンドロールすればよい。適常 は a-si(1-x) C(x) 中に約0.001 atom 多から10 atomが好ましくは 0.005 atomがから 2.0atomが 代表されるシリコンの水素及び/又はファ化物など がある。炭素化合物としてはフツ化メタン CP。又 は On PmHan+a-m で示されるフロロハイドロカー ポン酵導体、又はその不飽和酵導体がある。ハイ ドロカーポンとしては、飽和脂肪族ハイドロカー ポン (CnHzn+z)、不飽和脂肪族ハイドロカーポン (例えばエチレン、プロピレン等の一般式Cn Han) がある。費はアモルフアスシリコンカーパイトを 得るためのシリコン敵としては、 81 の水素及び/ 又はフツ条路導体で蒸気圧のあるもの。また炭素 旅としては、Cの水塩及び/又はフツ塩鉄導体で 薫気圧のあるものでありさえすればいかなるもの でもよいのである。シリコンカーパイドの組成に ついては、グロー放電分解して得られる膜の組成・ を用い Bi 象子数と C 原子数の 比 a -61<sub>(1-x)</sub> C<sub>(x)</sub> で示す。例えば、膜中のC原子と81原子の割合が 1:1の場合 s-81<sub>(\*\*\*)</sub> C<sub>(\*\*\*)</sub> と示す。膜中の C 原子や 81 原子の組成比は IMA, SIMS, オージエ。 エスカ、等の電子分光によつて求める事ができる。 本発明では a-81<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>のアトミックフラク

が用いられる。

本発明の a-Bi(1-x)C(x) にかいてもH又はPが重要な役割をしている。フッ化シラン。シランのグロー放電分解で得られてモルフアスシリコン中のB又はFと同様に、ダングリングポントのターミネーターとして動らく為と考えられる。 H女び/又はFの機能は基本製度等の製作条件で大きく変わるが、本発明では基本製度は 2 0 0 ℃~3 5 0 ℃が好ましく、この場合、3 atom 多か的2 0 atom 多か額中に含まれる。

上述した  $a-81_{(1-x)}C_{(x)}$  と a-81 の 0 マアロ 妥合 九 電 祭子 (x) ア の (x) 下 (x) 下 (x) 以 (x) 以 (x) で (x) が (x) 以 (x) が (x) の (x) が (x) の (x) が (x) の (x) が (x) の (x) の (x) が (x) の (x) に (x) の (x) の (x) に (x) の (x) の (x) に (x) の (x) の (x) の (x) に (x) の (x) の (x) の (x) に (x) の (x) の

p型a-81<sub>(i-x)</sub>C<sub>(x)</sub> 施の厚みは約30点から 300点 射ましくは50点から200点に型a-81艦 ・ ・ ・ の厚みは本発用の場合限定されないが約2500 ~10000Åが用いられる。n型a-81層はオーミックコンタクトをとるための層で厚みは限定されないが約150Å~600Åが用いられる。又
このn型a-81の代わりに本発用のn型a-81<sub>(rx)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いてもよい。

## もり1つの代表的な構造は

透明電極/n型 a-81<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>/1型 a-81/p型 a-81/電極の構造で、透明電響像から光を照射する。 n型 a-81<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> の除みは約30 Å から300 Å 好ましくは50 Å ~ 200 Å 、1型 a-81 層の除みは限定されないが約2500 Å ~ 10000 Å が適常用いられる。 p型 a-81 層の降みは限定されないが約150 Å ~ 600 Å が用いられる。 又このp型 a-81 の代わりに本発明のp型 a-81<sub>(1-x)</sub> C<sub>(x)</sub>を用いても良い。透明電極の架材及び蒸着 佐については前向様である。

次に実施的により本発明の効果について説明する。 内径11cmの石英反応管を用い14.56 MHsのの高間故でグロー放電分解を行う。1型a-81は、

ン 100 多 (Bi<sub>i</sub>C<sub>d</sub>) の場合、変換効率 (以下、すという) 4.6 多であるのに対して不発用のa-Bi<sub>(i-x)</sub> C<sub>(x)</sub>を用いると X = 0.05 でも I = 5.4 多と増加し、 X = 0.2 では I = 7.1 多にも改書される。 X = 0.4 では I = 7.2 多にも達しシラン 10 0多の時に比し極めて高い値が得られる。

I か 0.5 以上で効率は低下傾向を示すが、これは p 型 a - 81 (1-x) C(x) の抵抗が大きくなる事によるフイルフアクター (以下、P P と言う) の低下であり、短絡電流 (以下 Jac という)はほとんど変りなく、不発明の a - 81 (1-x) C(x) を用いる事によって、 p 層での光吸収ロスの減少による Jac の増加と開放電圧 (以下、 Voc という) の増加により、効率の改良ができたものと考えられる。

これらの結果は BI R と CH を用いても全く何様。 であつた。

(次負へ続く)

太陽電池の梯成は、 $250/008_{D}02$  薄膜のついたガラス基準の8002 向に p 型 $a-81_{(1-x)}C_{(x)}$ , 1 型 a-81, n 型 a-810 似に 地貌に 地貌し 女後に  $3.3m^2$  の アルミニウムを 蒸油して  $\Delta M-1$  ( $100m V/cm^2$ ) の ソーラーシュミレーターで 太陽電池特性 を 調べた。 グロー 放電時の 基級 経 度 は 2500 で で 行った。 又、 1 帰 は 5000 、 n 帰 は 5000 、 p 型  $a-81_{(1-x)}$   $0_{(x)}$  層 の p み は 135 の で る る。

p製  $a-81_{\{1-2\}}$  $G_{\{2\}}$  O 製組取による太陽電池 特性を凶ー 2に示す。との凶から知らよりにシラ

次代 a-81<sub>(ed)</sub> C<sub>(ed)</sub> の組成でBのドープ献を B/(81+C) で 0.005 atom がから 2.0 atom がと変 えて太陽智能を作り同様の測定を行つた。 (図-3)。 又 P 型 a-81<sub>(ed)</sub>C(ed) の室園における電気伝導率 のポロンドープ首依存性の変化は図ー4 に示され ている。

ドーブ量が少ない時は PPと Voc が低いが P型 a-81の 時よりもはるかに良い効率(n)を示す。 又ドーブ量が 0.5 が以上になると Jac が低下する。 これは Bを高貴度に ドーブすると光の吸収係数が増大する為である。以上の太陽軍他特性と P型 a-81 (eas) C(eas) の伝導度が 1 σ (Ω - αm) 1 以上になるように ドーブするのが好ましい。

次化 n 型 a-81<sub>(1-x)</sub> C<sub>(x)</sub> を用いる実施例について設明する。ステンレス基板上に B-H<sub>4</sub> を 1 モル ラドーブした P型 a-81を 200 a その上に 1型 a-81 を 5000 a さらに PH<sub>2</sub> でドーブした n 型 a-81<sub>(1-x)</sub> C<sub>(x)</sub> を 100 a グロー放電分解して地検させる。 a-81は シラン 81H, を、 a-81(1-x) O(x) は 81H, と CH, を夫々用いてグロー放電分解した。 さらに エヤロ を 能子ピーム蒸着して同様化太陽電池特性を調べたo n型 a-8i<sub>(1-x)</sub> C<sub>(x)</sub> の Pの ドープ量を P/(81+C) = 0.5atomがとしてアトミックフラクションエを 0.05 から 0.85 まで変量した場合の太陽電池特性 を図-5に示す。 I が 0.5まではほぼ連続的にJec が増加し、PP, Vocも増加する。一方PPはX>0.5 で低下している為にする低下するがエニ 0.5では安 換効率は 7.3 多にも改良されている。 n 型 a-81 (図5中でエ=0) の場合キ=4.9%でありエニ 0.05~0.95の間で著しい改良を示す。 n型a-81(aa)  $c_{(a,a)}$   $\tau O P O F - J \pm v P / (81 + C) = 0.005$ ~2 atomラまで変えた時の太陽電池特性を図ー 6 に示す。ドープ量の増加と共にJac, FF, Voc が増加しているのが判かるo n型 a-B1(eat) C(eat) の室温での電気伝導率のドープ量依存性(関ー4) から Pの ドーブ量は電気伝導率が 10° (Ω·cm)-1 以上であるようにするのが好ましいと言える。

シランのグロー放電分解でメタン、エタン等の

### 4. 図面の触単を説明

図ー1(a)は p層側から光を風射するタイプの光 塩果子を示す構造図であつて、図中19はガラス、 2 0 は透明電極、 2 1 は p型 a-Ši<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)。</sub> 2 2 は 1 型 a-81、23 は n 型半導体 (例えば n型a-81)、24は電響である。阿(以はn層負か から光を照射するタイプを示す構造凶で、251 単極基本、26は7型 a-81、27は1型 a-81、 28はn型a-Si<sub>(i-x)</sub>C<sub>(x)</sub>、29は透明電色である。 図-2 ft p型a-81<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>/1-na-81 ヘテロ **嵌合光幅ネ子において、BOドーブ量をB/ (81+C)** = 0.1 atomがとした時の1の変化による太陽電池 特性を示すグラフである。このグラフにおいて、 l は短絡電流 Jec(mA/cm²)。 2 はフィルファクタ - PP、3は開放電圧 Voc(volta)、4は変換効率 7(男) である。凶ー3は、p数=-81(0.4)(0.4)/ 1-n a-8i ヘテロ接合光電票子において、 B 心ドー ブ盤を (81+C) 代対して 0.005~2.0 atom 多と 炎えた時の太陽地池特性を示すグラフである。 5 は Jec. 6 11 19 . 7 11 Voc. 8 11 7 7 8 30

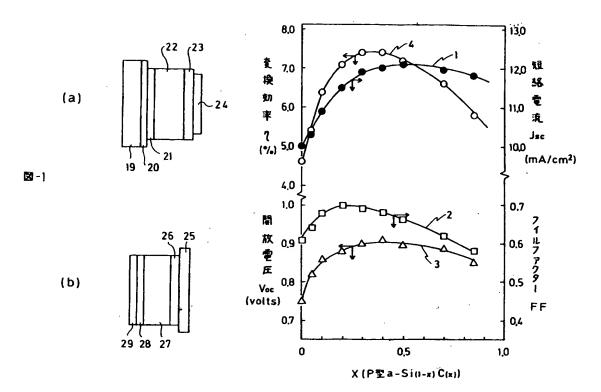
ハイドロカーボンを混合してグロー放電分解して アモルフアスシリコンカーバイトの待られる事は 既に知られている ( 例えば D. A. Anderson and W. R. Spear , Phil. Mag. 35,1 (1977) )o

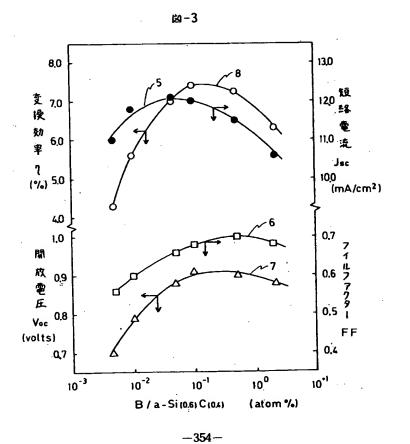
しかしながら、シランとメタンで得られる
a-81<sub>1-X</sub> C<sub>X</sub> を真性領域に用いた太陽電池は、
D. M. Carlson らの実験によりメタンを含まない
場合、2.27多の効率が、10多のメタンを含む
と1.4 多に低下し、さらに30多のメタンを含む
場合、0.08 多と極端に低下してしまう事が知ら
れていた(例えばTopics in Applied Physics
Vol 36. Amorphous Semiconductors p=311
(M. B. Brodeky, Spring— Verlag Berlin
Heidelberg 刊1979年)。従つて、従来はメタン等のハイドロカーボンは不純物として好ましく
ないとされていた。

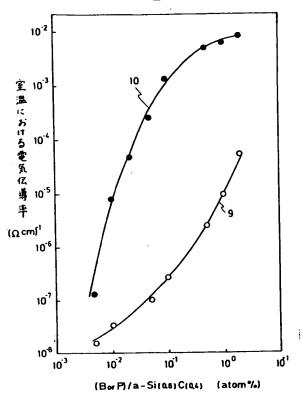
本発明者は、アモルフアスシリコンカーバイトをp型又はn型にドープしpin接合光電業子の窓材料に利用して大巾な効率を改善したものであり、その効果は無くべきものである。

図ー4は、a-Si<sub>(e-e)</sub>C<sub>(e-e)</sub> 膜にかいてP又はB
のドープ量変化による室部での電気伝導率の変化
を示すグラフである。9はポロン(B)ドープ、10は
リン(B)ドープの場合である。図ー5は、n型
a-Bi<sub>(r-x)</sub>C<sub>(x)</sub>/1+P a-Biへテロ接合光電素子
にかいてリン(Bのドープ量をP/(Bi+C)=0.5atcm
労とした時のまによる太陽電池特性の変化を示す
グラフである。11はJsc、12はPP、13は
Voc、14は7を示す。図ー6は、n型a-Bi<sub>(e-e)</sub>
の<sub>(e-e)</sub>/1-P a-Biへテロ接合光電素子にかいて
リン(Bのドープ量を(Bi+C)に対して0.005~
2.0 atcm 多変化させた時の太陽電池特性を示すグラフである。15はJao、16は2時、17はVoo、18は7を示す。

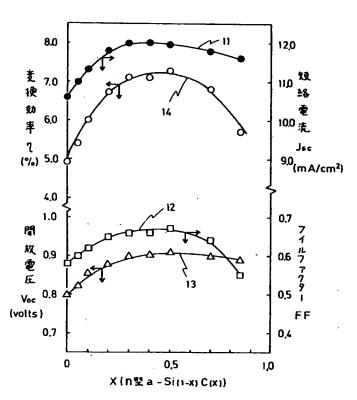
特許出願人 社团法人生產技術振興協会 代 理 人 弁理士 内 田 敏 彦



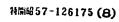


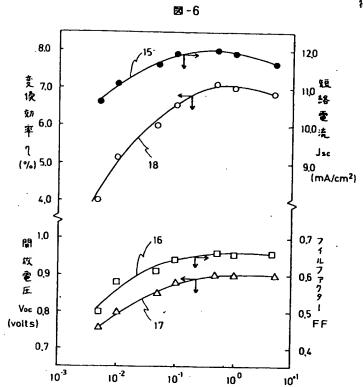






**-355**-





P/a-Si(0.6)C(0.4)

(atom%)